

FR2840848

Publication Title:

Multi-layer material with controlled permeability has outer polymer layer with mineral filler to adsorb and trap hydrocarbons

Abstract:

The multi-layer material comprises an inner polymer layer (6) and at least one outer layer (5) of a polymer with a mineral filler designed to adsorb and trap hydrocarbons emitted through the inner layer and reduce the structure's permeability. The mineral filler can be of a zeolite, active carbon, carbon nanotubes and mixtures of these. The polymer of the inner layer can contain fillers that reduce permeability, e.g. micrometric fillers such as talc or metal particles, or nanometric ones, such as clays. The material, which can be shaped by extrusion, injection, blowing, rotomoulding or compression, can also contain an intermediate layer (7) and have one surface treated e.g. by fluoridation to reduce its permeability.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

2 840 848

02 07247

(51) Int Cl⁷ : B 32 B 27/14, B 60 K 15/03

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13.06.02.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.12.03 Bulletin 03/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

(72) Inventeur(s) : FLACONNECHE BRUNO, VINCI-
GUERRA EMMANUEL, KLOPFER MARIE HELENE
et GONZALEZ SERGE.

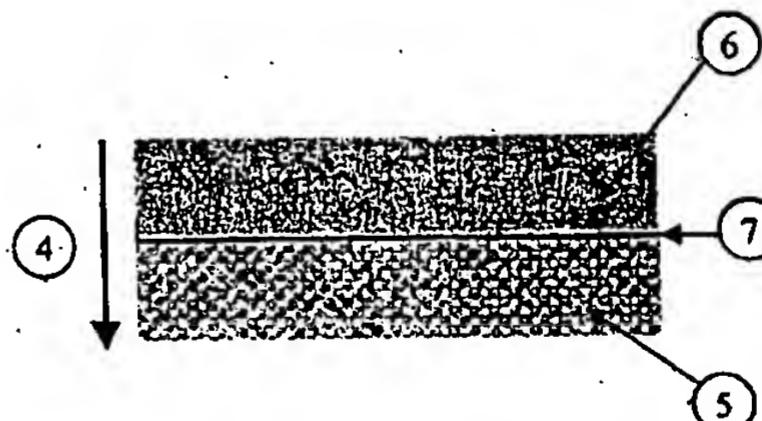
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) STRUCTURE MULTICOUCHE A PERMEABILITÉ CONTRÔLÉE.

(57) - La présente invention concerne une structure multicoche à perméabilité contrôlée aux hydrocarbures comportant au moins une couche interne (6) en polymère et au moins une couche externe (5) comportant un mélange de matériau polymère et de charges. Les charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de la structure.

- Application à la fabrication de réservoir ou de conduite de carburant.



BEST AVAILABLE COPY

FR 2 840 848 - A1



5 La présente invention concerne une structure multicouche dont une couche au moins est composée d'un mélange de matériau polymère et d'une, ou plusieurs, charge(s) minérale(s) spécifiquement choisie(s) pour améliorer l'étanchéité aux hydrocarbures du matériau polymère en piégeant, par adsorption sur les charges, à l'intérieur de la matière polymère les hydrocarbures qui passent par perméabilité dans le polymère.

10 L'invention s'applique notamment à toutes les structures de stockage ou de transport d'hydrocarbures, en particulier les réservoirs de carburant, essence ou gazole, et les conduites des véhicules automobiles.

Le stockage, et le transport, des hydrocarbures posent des problèmes liés à la
15 perméabilité des polymères thermoplastiques utilisés pour la fabrication des structures de stockage et de transport. Dans le cas particulier des réservoirs à essence des véhicules automobiles, la quantité de vapeur d'hydrocarbures émise vers l'extérieur à cause de la perméabilité des parois de réservoir, est soumise à des normes, déjà rigoureuses, et qui vont devenir encore plus sévères. Les normes actuelles les plus sévères sont les normes
20 américaines (CARB et EPA) qui préconisent une émission de 0,5 g/25 heures par véhicule, sachant que chaque constructeur attribue alors 25% à 35% de ces 0,5 g à la perméabilité du réservoir à carburant, soit 100 à 200 mg/25 heures. De plus, la nouvelle norme ZEV (Zéro Emission Vehicle) va ramener le niveau d'émission d'hydrocarbures du véhicule à 0,35 g/25 heures avec une contribution pratiquement nulle (c'est à dire environ 45 à

55 mg/25 heures) du système carburant, et surtout une garantie du niveau d'émission extrêmement faible pendant toute la durée de vie du véhicule.

On connaît les documents suivants qui décrivent des réservoirs en polymère:

- US-5928745 qui décrit un réservoir à essence en polymère bicouche dont la 5 deuxième couche contient une phase dispersée de cyclodextrine ou/et de substituants.
- EP-1108598 et EP-1108599 qui décrivent des réservoirs multicouches dont au moins une couche est constituée d'un matériau nanocomposite.

Ainsi, la présente invention concerne une structure multicouche à perméabilité 10 contrôlée aux hydrocarbures comportant au moins une couche interne en polymère et au moins une couche externe comportant un mélange de matériau polymère et de charges. Les charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de la structure.

Les charges minérales adsorbantes peuvent être choisies parmi le groupe suivant:
15 zéolithe, charbon actif, nanotubes de carbone et leurs mélanges.

Le polymère des couches interne et externe peut être choisi parmi: les polyoléfines (PE, PP), les polyamides, les polymères fluorés, les alliages de polymères (PE-PA), les élastomères.

Le matériau polymère de la couche interne peut comporter des charges réductrices 20 de perméabilité du type micrométriques, par exemple du talc, des particules métalliques, ou de type nanométriques, par exemple des argiles.

Une autre couche peut être intercalée entre la couche interne et la couche externe.

Au moins une face peut être traitée, par exemple par fluoration, pour réduire la perméabilité.

La structure peut être mise en œuvre par extrusion, ou injection, ou soufflage, ou rotomoulage, ou compression.

L'invention peut être appliquée à la fabrication de réservoir pour automobile.

L'invention peut aussi être appliquée à la fabrication de conduite de carburant pour
5 automobile.

La présente invention concerne une structure multicouche comportant en combinaison au moins deux couches: une couche de perméabilité réduite grâce à une fonction de piégeage par adsorption sur des charges spécifiques de tout ou partie des 10 hydrocarbures émis à travers cette monocouche, et une couche dont la fonction directe est d'être de perméabilité réduite.

La présente invention se fonde donc sur la combinaison de deux fonctions pour la diminution de l'émission d'hydrocarbures à travers la structure. La première fonction est l'utilisation de matériau barrière d'étanchéité, par exemple EVOH, PBT dont la 15 perméabilité peut être réduite par l'incorporation de charges. La deuxième fonction, disposée en aval par rapport au sens d'émission des hydrocarbures à travers la structure, est fondée sur le piégeage par adsorption des hydrocarbures sur des charges minérales, par exemple, des zéolithes, des charbons actifs, des nanotubes de carbone. Ces charges connues pour leur capacité d'adsorption, sont déjà utilisées à l'état pur dans des canisters, 20 mais nullement utilisées en combinaison avec une matrice polymère pour obtenir les avantages de la présente invention. Selon l'invention, la quantité de charge à incorporer dans le polymère est calculée à partir de la connaissance de la perméabilité du polymère seul et de la quantité d'hydrocarbures potentiellement émise au cours de la vie du véhicule à travers le polymère à travers la ou les couches barrières situées en amont.

Les matériaux polymères utilisés doivent être compatibles avec les méthodes de mise en œuvre utilisées pour la fabrication du type de structures envisagées (réservoirs de stockage d'hydrocarbures, ou conduites) et peuvent donc être des polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), des polyamides (11, 12, 6, 6-6, 6-10,...), des polymères fluorés (PVDF,...), des polymères thermoplastiques, des élastomères, ou des résines thermodurcissables.

Afin d'améliorer la performance de la composition, et ainsi diminuer la quantité de charge adsorbante à incorporer, on peut ajouter des charges de particules micrométriques ou nanométriques de façon à réduire la perméabilité du polymère, ou encore en ajoutant un 10 traitement de surface de la monocouche selon l'invention (fluoration des polyoléfines par exemple).

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples ci-après décrits et illustrée par les figures annexées parmi lesquelles:

15 - la figure 1 illustre une des structures de l'art antérieur;
- la figure 2 schématisse le principe de l'invention;
- la figure 3 illustre une des variantes de la présente invention.

Selon la figure 1, une structure selon l'art antérieur est constituée d'une première 20 couche de polymère 1, par exemple du PEHD, d'une couche en polymère barrière d'étanchéité 2 en EVOH ou PA, puis d'une couche polymère externe 3 en PEHD comprenant plus ou moins de PEHD recyclé. La flèche 4 symbolise le sens d'émission des hydrocarbures, c'est-à-dire que la couche 1 est interne et au contact avec les hydrocarbures et la couche 3 est externe. Ce type de structure permet d'utiliser un polymère très

imperméable en couche intermédiaire 2 sous forme d'une feuille très fine ce qui en limite le coût.

La figure 2 illustre le principe de l'invention dans laquelle une couche externe 5 comportant une matrice en polymère dans laquelle des charges minérales sont dispersées.

5 Les charges minérales choisies ont pour fonction d'adsorber les molécules d'hydrocarbures qui peuvent traverser la matrice polymère. La charge n'a pas d'effet important sur la valeur de la perméabilité de la matrice, mais joue le rôle de piège de molécules d'hydrocarbures pour éviter leur traversée complète de la paroi pour se dissiper dans l'atmosphère.

Selon l'invention la couche 5 recouvre au moins une couche 6 interne de faible perméabilité, par exemple du PEHD. Cette couche interne peut être fluorée, ou traitée de façon équivalente pour limiter la perméabilité. Dans la réalisation de la figure 2, une autre couche de polymère très faiblement perméable 7 est intercalée entre la couche interne 6 et la couche externe 5. Cette couche généralement de faible épaisseur est en EVOH, ou PA.

La présente structure présente les avantages de combiner:

15 - une couche interne 6 dont la fonction principale est la tenue mécanique de l'ensemble, tout en ayant une certaine perméabilité;

-une couche externe 5 qui piège par adsorption les hydrocarbures qui sont émis à travers la couche interne.

-pour compléter le contrôle de perméabilité de la couche interne, une couche 20 barrière 7 peut être intercalée, et/ou un traitement de type fluoration peut être fait.

La figure 3 est une variante de l'invention dans laquelle la couche interne 8 est à perméabilité réduite par l'adjonction de particules micro ou nano métriques. En variante, la

couche externe 9 est également à base d'une matrice polymère à perméabilité réduite par l'incorporation de particules micro ou nano métriques.

Un réservoir à essence de véhicule automobile en polymère est fabriqué dans la plupart des cas par extrusion-soufflage et la quantité de matière utilisée est d'environ 6 kg 5 dans le cas du polyéthylène.

Dans le cas de structures multicouches, les émissions d'hydrocarbures mesurées par test SHED selon les normes en vigueur peuvent être estimées inférieures à 150 mg/25h et comprises entre 50 et 100 mg/25 heures selon le type de carburant utilisé.

Des mesures d'absorption de carburants sur des mélanges polyéthylène + charges 10 adsorbantes selon l'invention, ont permis d'obtenir des taux de captation de la charge de l'ordre de 15% à 25% ce qui correspond donc à une adsorption de 150 mg à 250 mg/g de charge.

L'adjonction de charges micrométriques ou nanométriques dans la couche interne permet d'obtenir une réduction de perméabilité d'un facteur 2 à 10 au maximum.

15 En considérant des valeurs moyennes d'émissions d'hydrocarbures d'un réservoir (soit environ 50 et 100 mg/25 h) et un facteur de 4 de réduction de perméabilité par des charges micrométriques ou nanométriques, on calcule l'émission de cette structure pour une durée de 10 ans: environ 50 à 100 g en 10 ans.

En prenant en compte un taux de captation d'environ 15% pour des charges 20 adsorbantes incluses dans la couche externe, il faut, pour piéger l'ensemble des vapeurs émises au cours de la vie de 10 ans du véhicule, incorporer de 150 g à 300 g de charges adsorbantes ce qui correspond à des taux massiques de charges inférieurs à 10% pour un tel réservoir constitué avec la structure illustrée par la figure 3.

Ce calcul n'est pas optimisé et si une des données change (type de polymère, diminution de l'émission, amélioration de la captation,...) les taux de charges adsorbantes peuvent être fortement diminués.

Il est donc clair que ces taux massiques ne posent aucun problème industriel dans la fabrication des réservoirs en polymère. Ainsi, l'invention, et ses variantes, présente un avantage certain pour la réduction et le contrôle des émissions d'hydrocarbures d'une structure en contenant.

REVENDICATIONS

- 5 1. Structure multicouche à perméabilité contrôlée aux hydrocarbures comportant au moins une couche interne (6, 8) en polymère et au moins une couche externe (5, 9) comportant un mélange de matériau polymère et de charges, caractérisée en ce que lesdites charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de ladite structure.
- 10 2. Structure selon la revendication 1, dans laquelle lesdites charges minérales adsorbantes sont choisies parmi le groupe suivant: zéolithe, charbon actif, nanotubes de carbone et leurs mélanges.
- 15 3. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère des couches interne et externe est choisi parmi: les polyoléfines (PE, PP), les polyamides, les polymères fluorés, les alliages de polymères (PE-PA), les élastomères.
- 20 4. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le matériau polymère de la couche interne comporte des charges réductrices de perméabilité

du type micrométriques, par exemple du talc, des particules métalliques, ou de type nanométriques, par exemple des argiles.

5 5. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle une autre couche (7) est intercalée entre la couche interne et la couche externe.

6. Structure selon la revendication 1, dans laquelle au moins une face est traitée, par exemple par fluoration, pour réduire la perméabilité.

10 7. Structure selon l'une des revendications précédentes, mise en œuvre par extrusion, ou injection, ou soufflage, ou rotomoulage, ou compression.

8. Application de la structure selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de réservoir pour automobile.

15

9. Application de la structure selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de conduite de carburant pour automobile.

2840848

1/1

Art antérieur

Figure 1

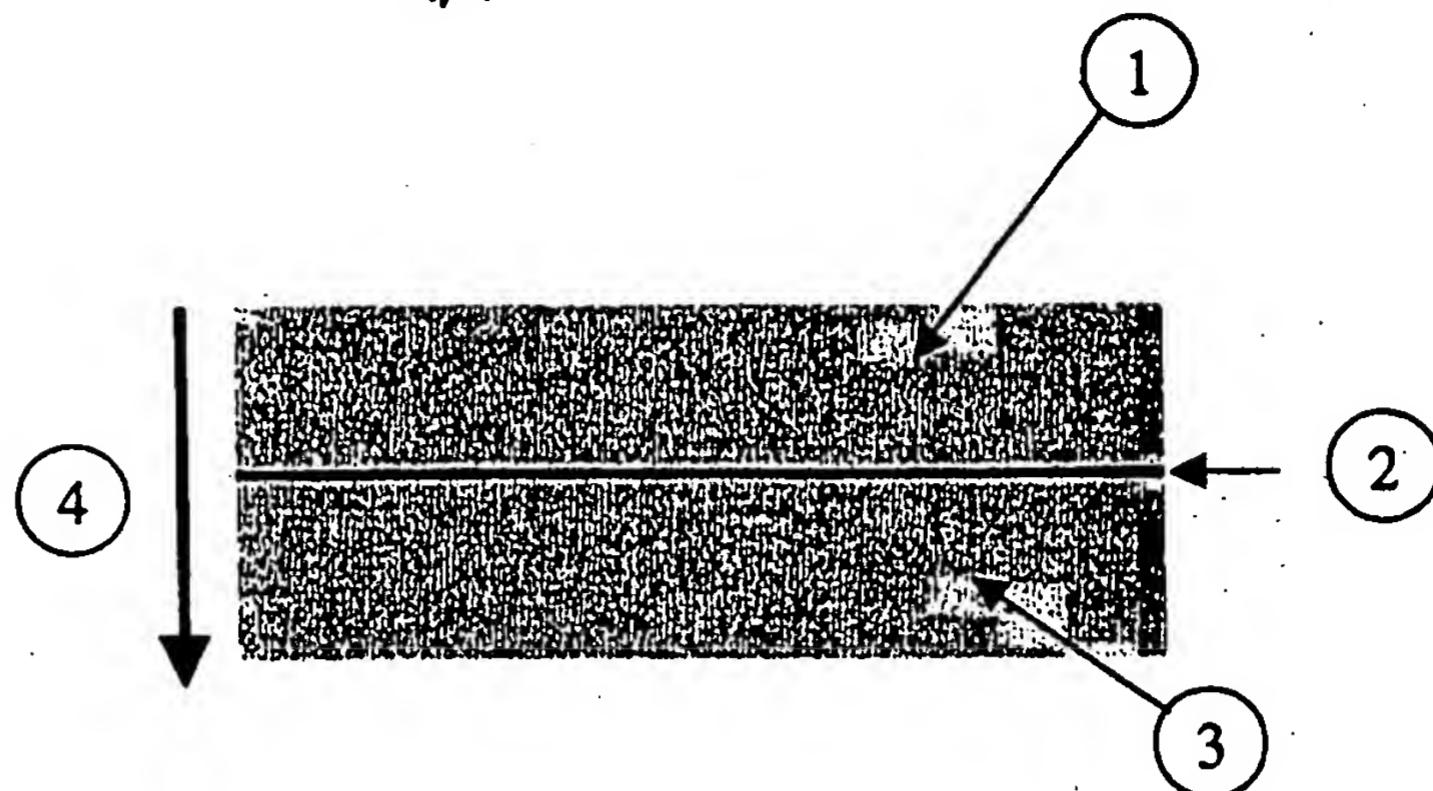


Figure 2

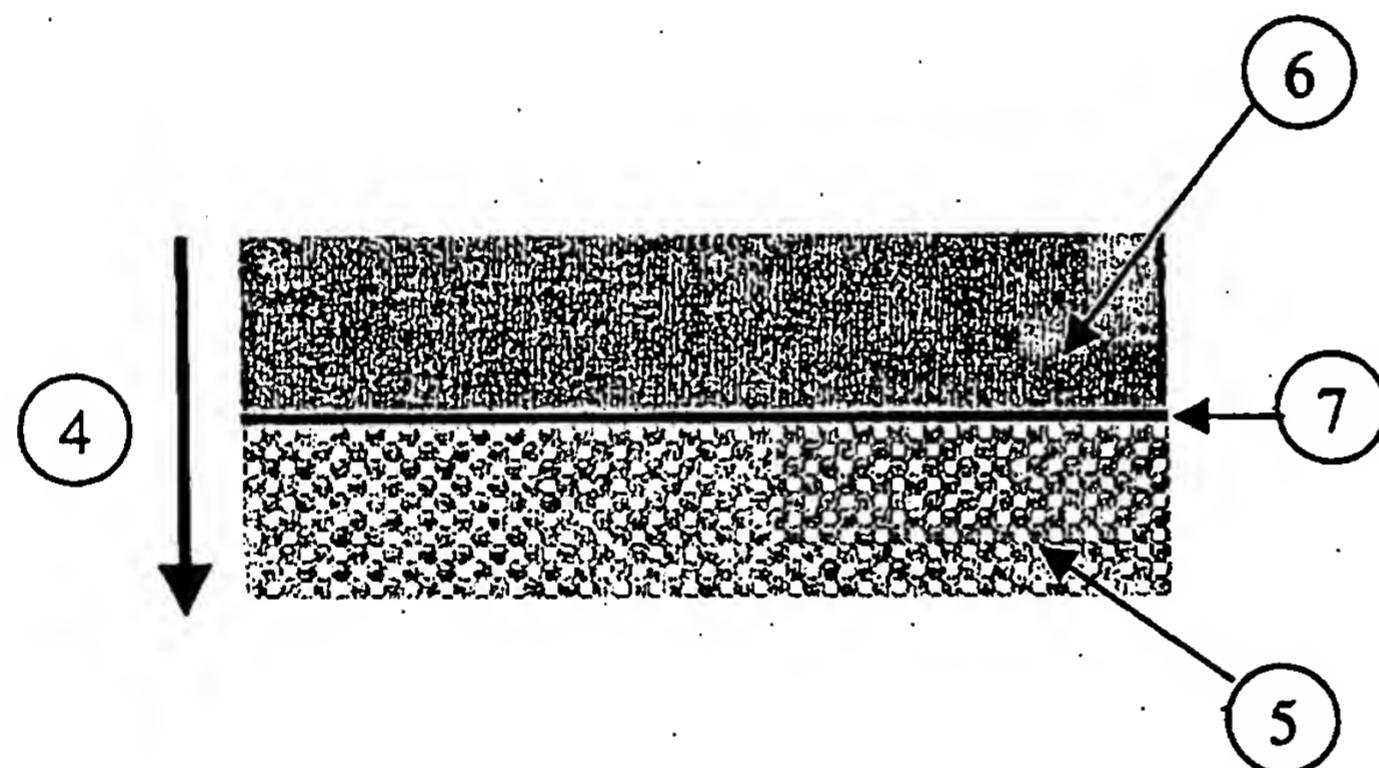
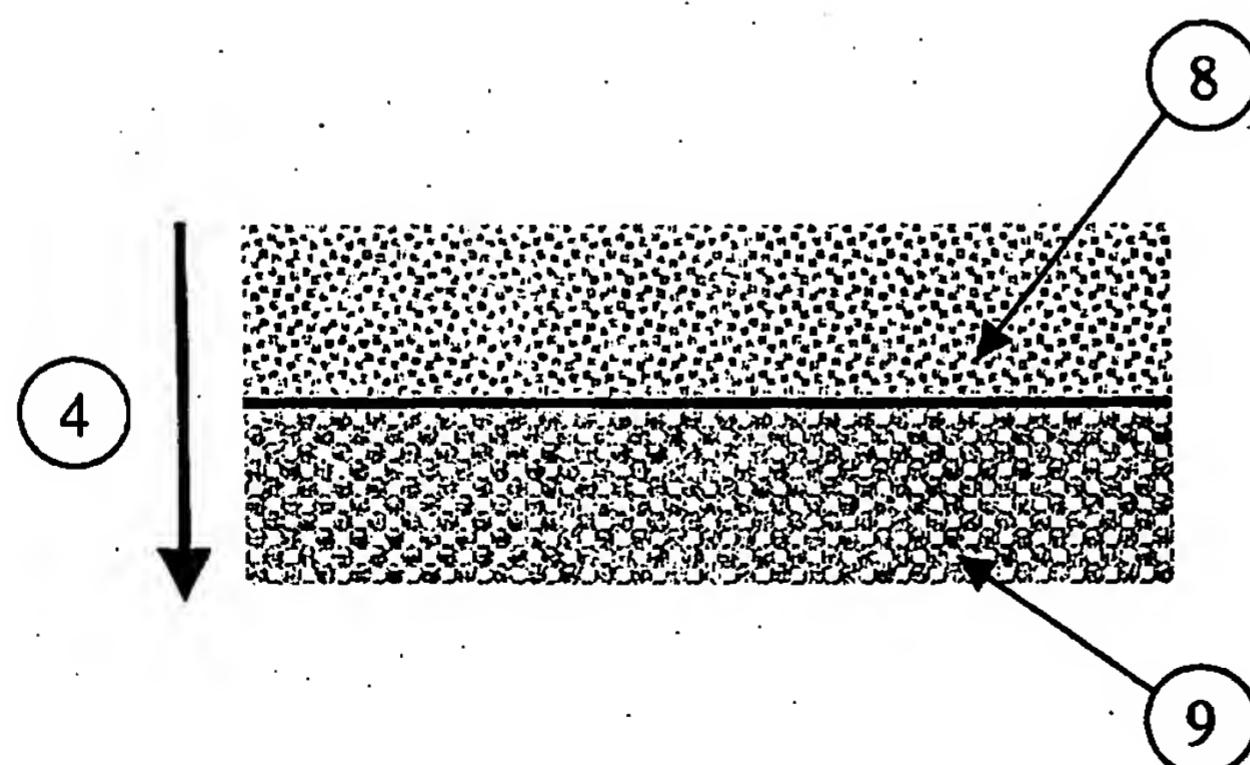


Figure 3



BEST AVAILABLE COPY

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
Y,D	EP 1 108 598 A (DELPHI TECH INC) 20 juin 2001 (2001-06-20) * page 1, ligne 10 - page 3, ligne 105 * ---	1-4,7	B32B27/14 B60K15/03		
Y	GB 1 582 296 A (VALYI EMERY I) 7 janvier 1981 (1981-01-07) * page 3, alinéa 16; revendications * ---	1-4,7			
A	US 6 250 081 B1 (DIMITRIEVSki LJUPCO ET AL) 26 juin 2001 (2001-06-26) * colonne 3, ligne 16-52; revendications 1,2,6,10-12,17; figures 3,5 * ---	1-9			
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)			
		B60K F16L			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
13 mars 2003		Ibarrola Torres, O			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

2840848

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0207247 FA 622125**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-03-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1108598	A	20-06-2001	EP	1108598 A2		20-06-2001
GB 1582296	A	07-01-1981		AUCUN		
US 6250081	B1	26-06-2001	EP WO	1290315 A1 0196714 A1	12-03-2003 20-12-2001	

EPO FORM P048

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82